第28卷 第3期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.3
2016年5月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY May 2016

专题介绍

金属腐蚀磨损的测试及评价方法

陈 君[1,2] 张 清[1] 李全安[1]

1. 河南科技大学材料科学与工程学院 有色金属共性技术河南省协同创新中心 洛阳 471023;
2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室 兰州 730000

摘要: 介绍了近年来金属腐蚀磨损研究的几种典型设备,讨论了腐蚀磨损交互作用机理及测试方法,指出了现有金属腐蚀磨损评价方法中存在的问题,并对腐蚀磨损的实验装置和研究方法进行了展望。

关键词: 金属材料 腐蚀磨损 实验设备 电化学 测试方法

中图分类号: TH11.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)03-0276-03

1 前言

腐蚀介质中金属摩擦表面出现的磨损现象称为腐蚀磨损,磨蚀时表面膜受机械作用而发生减薄,引起电位、电流以及摩擦、磨损等参数变化[1,2],不同于纯磨损和纯腐蚀,金属失效受物理、机械、化学和电化学等因素作用[3]。本文评述了近年来国内外对金属腐蚀磨损的研究现状,重点讨论了测试及方法,包括代表性设备、电化学研究方法及存在的问题,并对试验装置和研究方法进行了展望。

2 腐蚀磨损实验设备

材料的磨蚀性能是在特定摩擦和腐蚀环境中的系统性能,专业磨蚀实验设备不仅能对摩擦因素进行控制,同时对腐蚀因素进行监测。目前,研究所使用的磨蚀设备大都是自行制备,主要有以下几类:

(1) 现阶段最典型的腐蚀磨损实验装置由摩擦和电化学系统组成[2],该装置在控制摩擦参数的基础上,实现多种原位电化学测试,能评价金属及涂层在不同磨蚀状态下的性能,但该装置存在实验力加载不均匀,磨屑清除能力较差,电位分布不均匀等问题[1,4]。

(2) Salasi等[5]研制了三体腐蚀磨损实验装置,该实验装置由电化学测试、颗粒循环以及摩擦体系组成,其蠕动泵和颗粒收集器能控制颗粒添加的速度,解决了颗粒浓度变化及悬浮问题。该装置具有重复性和稳定性好以及电化学测试简便等特点,但存在磨痕区面积不固定和摩擦区颗粒易于聚集等缺点。

(3) 科研人员对磨蚀时的电偶腐蚀及测试进行了研究,Espallargas等[6]研制了用于测量磨损区-未磨损区电偶电流和电位变化的设备,引入电偶腐蚀(ZRA)电化学测试及绝缘部分工作电极的方法。该设备能控制磨痕区与未磨损区的面积,量化电偶对的电位和电流,考虑了未磨损区在磨蚀时的作用,且对面积进行控制。Geringer等[7]同样研制了Cu-Al配副的磨蚀电偶电流和电位变化检测设备。

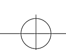
(4) Assi等[8]研制了用于微区电化学测试的磨蚀设备,将金相显微镜改装为进行磨蚀试验且配备微区电化学参数检测的仪器,该设备能对200 μm的微小区域进行测试,能探索材料组织或成分的不均匀性对磨蚀性能的影响。

(5) 王建章等[9]研发了用于模拟深海环境下金属磨蚀的实验设备,采用人工海水液面上通入高压氮气加压的方式模拟深海高压环境,摩擦接触方式为销-盘,加载通过磁传动实现,该设备能够评价金属在高压深海环境下的磨蚀性能。

3 腐蚀磨损协同作用测试

腐蚀磨损之间的交互作用是材料磨蚀行为的研究重点,摩擦分量的测试主要有阴极保护、纯水代替、添加缓蚀剂、空气代替等方法[3,10],对氢较敏感的材料不适用阴极保护[11]。姜晓霞等[3]认为利用阴极电位法时需对最佳电位值进行验证,电位太正达不到保护效果,太负会过保护,存在氢脆可能。丁红燕等[12]在对钛合金腐蚀磨损性能研究时利用纯水替代的方法来测量摩擦分量[13]。腐蚀分量可通过测定金属的腐蚀速度得到,主要有失重法、电化学法(极化曲线[14]、恒电位[15]、电化学阻抗[7]等) 以及量气法等[3]。Diomidis等[16]在测试钝化膜破坏-修复腐蚀动力学基础上提出通过分析磨痕区腐蚀与钝化行为评价腐蚀

定稿日期: 2015-06-01
基金项目: 固体润滑国家重点实验室开放课题项目(LSL-1310) 资助
作者简介: 陈君,男,1982年生,副教授
通讯作者: 陈君,E-mail: chenjun318822200@163.com,研究方向为金属材料的腐蚀磨损
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.163



分量的方法。Iwabuchi 等[17]采用脉冲电位的方法模拟钝化膜破坏后形成的新鲜表面的腐蚀特征。Yan 等[18]利用感应耦合等离子光谱法测量实验后溶液中含有的金属离子来表示磨损对腐蚀的作用。

4 腐蚀磨损电化学测试方法

4.1 开路电位测试

金属磨蚀的开路电位主要由以下因素控制[19]：(1) 磨痕与未磨损区的固有电位；(2) 磨痕与未磨损区腐蚀动力学；(3) 磨痕与未磨损区面积比及相对位置；(4) 腐蚀磨损体系等因素[1]。Chen 等[20]对数种金属的开路电位测试表明，摩擦使得开路电位迅速下降。Mischler 等[21]指出磨蚀的耦合开路电位 E 可通过 Evans 图谱表达，磨蚀未进行时的开路电位为 E_{corr}，磨蚀时其理论开路电位降低为 E_{corr}'，由于钝化破坏区与未破坏区存在溶液电阻 R，故其电位分别为 E_a 和 E_c，Vieria 等[22]提出了分析 E_a 和 E_c 的电耦合模型：

$$E_c = E_{corr} + a_c - b_c \times \lg(I_a \times A_a / A_c) \tag{1}$$

$$E_a = E_c - Ri_r \tag{2}$$

其中，a_c 和 b_c 为 Tafel 常数；A_a 和 A_c 分别为钝化破坏区和未破坏区面积；I_a 为钝化破坏区电流密度：

$$I_a = i_r / A_a \tag{3}$$

其中，i_r 为磨蚀时的腐蚀电流，E_{corr}、a_c 和 b_c 可通过电化学方法测得。虽然开路电位的测试存在影响因素较多、数据定量分析困难等问题，但该方法能够简单有效地预测磨蚀时表面电化学状态变化的信息。

4.2 恒电位测试

恒电位测试是对工作电极施加恒电位 E_p，通过测定腐蚀电流 i_m 评价腐蚀动力学的方法[15,23]。电流 i_m 为工作电极所产生的各电化学反应的阳极电流 i_a 和阴极电流 i_c 之和。恒电位测试时工作电极的真实施加电位 E_{ac} 可能与名义施加电位 E_p 存在偏差，主要由工作电极与参比电极之间的溶液电阻 R_s 所致，溶液电阻由以下因素控制：溶液电导率，工作电极与参比电极的距离，摩擦对偶的尺寸和形状、磨痕的直径等尺寸屏蔽效应，金属离子的溶解及浓度差异等[24]。Landolt 等[2]利用 EIS 测试了球-盘体系的溶液电阻 R_s，R_s 随陶瓷球尺寸的增大明显变大，若电流较大，E_{ac} 与 E_p 的偏差对研究有较大影响。Stemp 等[25]对 Al_2O_3-不锈钢体系的磨蚀研究认为，当腐蚀电流达到 200 mA 时，E_p 明显降低，金属表面全部进入活化区，腐蚀在整个表面进行。若腐蚀液浓度较大，溶液高的电导率导致的低电位降对实验结果影响较小。恒电位能测试磨蚀时的电化学动力学，但在实施恒电位测试时，实验条件需尽量优化，特别是电极和对偶的尺寸、位置等因素要充分考虑，尽量减小实验体系对结果的影响。

4.3 动电位测试

动电位电化学测试是常用的腐蚀动力学测试方法，文献认为动电位所测得的腐蚀电流 I_{pd} 为两部分电流的和：

$$i_{pd} = i_{pa} + i_{pp} \tag{4}$$

其中，i_{pa} 为钝化膜破坏区所产生的电流，i_{pp} 为钝化膜区所产生的电流。Landolt 等[2]认为对工作电极施加电位时，其测试电流在开始阶段存在一定漂移，故动电位测试所得的电流与实际值可能存在偏差。虽然磨蚀时动电位的测试受较多因素影响，数据与真实值存在偏差等[24]，但该方法操作简单快速，数据易于分析，能够获得腐蚀动力学特征，进而评价磨损对腐蚀的作用。

4.4 电化学阻抗测试

电化学阻抗谱由于采用小幅度的电势信号对系统进行微扰，极化现象和电极表面状态变化较小，认为是一种“准稳态方法”，是评价钝化膜形成和摩擦过程中擦伤-修复机理的有效手段[26]。Ponthiaux 等[1,16]认为电化学阻抗测试中腐蚀电流 I_c 与极化电阻 R_{pol} 之间的关系如下：

$$i_c = \frac{B}{R_{pol}} \tag{5}$$

其中，B 为常数因子(在 20~50 mV 之间)，文献认为阻抗 Z 可通过平行连接的阻抗 Z_a 和 Z_p 表示，其中 Z_a 为钝化膜破坏区阻抗，Z_p 为钝化膜区阻抗，则：

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_a} + \frac{1}{Z_p} \tag{6}$$

磨蚀时钝化膜区阻抗 Z_p 远大于钝化膜破坏区阻抗 Z_a，Z 与 Z_a 非常接近，磨蚀所测得的阻抗图谱基本反映了钝化膜破坏区的腐蚀行为[26]。电化学阻抗测试能研究稳态条件下磨蚀时的电化学反应机制及腐蚀摩擦互相作用机理，但由于磨痕区电化学状态的不均匀性和不稳定性，其数据振荡较大，得到的钝化膜破坏区域可能大于磨痕区域，数值存在偏差[1,27]。磨蚀时工作电极的电化学阻抗分布不均匀须充分考虑，才能深入探讨摩擦与腐蚀的作用机理[2]，通过对测试体系进行改良(微电极[28]、扫描参比电极技术等)[29]和研究方法(如电化学噪声)的发展[28]，可以对电化学阻抗的不均匀性进行深入分析。

5 展望

现有磨蚀实验设备大都依据现有摩擦磨损试验机改装而成，存在表面接触应力不均匀、磨痕区域较小且不恒定、稳定性不足等问题，因此研制更为成熟、性能稳定及适用面广的专用腐蚀磨损设备显得

尤为必要。由于磨痕区域电化学状态分布不均匀且稳定性差，以及测试体系和溶液电阻带来的干扰给电化学测试带来了很大困难，因此电化学测试时实验条件需优化，特别是电极和对偶的尺寸、位置等因素及电化学测试方法选择等都需充分考虑，若需更为准确测试，需对体系的改良和引入新方法如微电极、扫描参比电极技术等。

参考文献

[1] Ponthiaux P, Wenger F, Drees D, et al. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes [J]. Wear, 2004, 256(5): 459

[2] Landolt D, Mischler S, Stemp M. Electrochemical methods in tribocorrosion: A critical appraisal [J]. Electrochim. Acta, 2001, 46(24/25): 3913

[3] 姜晓霞, 李诗卓, 李曙. 金属的腐蚀磨损 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 15

[4] Priya R, Mallika C, Mudali U K. Wear and tribocorrosion behaviour of 304L SS, Zr-702, Zircaloy-4 and Ti-grade2 [J]. Wear, 2014, 310(1/2): 90

[5] Salasi M, Stachowiak G B, Stachowiak G W. New experimental rig to investigate abrasive-corrosive characteristics of metals in aqueous media [J]. Tribol. Lett., 2010, 40(1): 71

[6] Espallargas N, Johnsen R, Torres C, et al. A new experimental technique for quantifying the galvanic coupling effects on stainless steel during tribocorrosion under equilibrium conditions [J]. Wear, 2013, 307(1/2): 190

[7] Geringer J, Normand B, Alemany-Dumont C, et al. Assessing the tribocorrosion behaviour of Cu and Al by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Tribol. Int., 2010, 43(11): 1991

[8] Assi F, Bohni H. Study of wear-corrosion synergy with a new microelectrochemical technique [J]. Wear, 1999, 233-235(1): 505

[9] Wang J Z, Chen J, Chen B B, et al. Wear behaviors and wear mechanisms of several alloys under simulated deep-sea environment covering seawater hydrostatic pressure [J]. Tribol. Int., 2012, 56: 38

[10] Stack M M, Chi K. Mapping sliding wear of steels in aqueous conditions [J]. Wear, 2003, 255(5/6): 456

[11] Akonko S, Li D Y, Ziomek-Moroz M. Effects of cathodic protection on corrosive wear of 304 stainless steel [J]. Tribol. Lett., 2005, 18(3): 405

[12] Ding H, Dai Z, Zhou F, et al. Sliding friction and wear behavior of TC11 in aqueous condition [J]. Wear, 2007, 263(5/6): 117

[13] Stack M M. Mapping tribo-corrosion processes in dry and in aqueous conditions: some new directions for the new millennium [J]. Tribol. Int., 2002, 35(10): 681

[14] Chen J, Yan F. Corrosive wear performance of monel K500 alloy in artificial seawater [J]. Tribol. Trans., 2013, 56(5): 848

[15] Chen J, Wang J, Yan F, et al. Effect of applied potential on the tribocorrosion behaviors of monel K500 alloy in artificial seawater [J]. Tribol. Int., 2015, 81(1): 1

[16] Diomidis N, Celis J P, Ponthiaux P, et al. Tribocorrosion of stainless steel in sulfuric acid: Identification of corrosion-wear components and effect of contact area [J]. Wear, 2010, 269(1/2): 93

[17] Iwabuchi A, Lee J W, Uchidate M. Synergistic effect of fretting wear and sliding wear of Co-alloy and Ti-alloy in Hanks' solution [J]. Wear, 2007, 263(5/6): 492

[18] Yan Y, Neville A, Dowson D, et al. Tribocorrosion in implants—assessing high carbon and low carbon Co-Cr-Mo alloys by in situ electrochemical measurements [J]. Tribol. Int., 2006, 39(12): 1509

[19] Tekin K C, Malayoglu U. Assessing the tribocorrosion performance of three different nickel-based super alloys [J]. Tribol. Lett., 2010, 37(3): 563

[20] Chen J, Yan F Y, Chen B B, et al. Assessing the tribocorrosion performance of Ti6Al4V, 316 stainless steel and Monel K500 alloys in artificial sea water [J]. Mater. Corros., 2013, 64(5): 394

[21] Mischler S, Muñoz A I. Wear of CoCrMo alloys used in metal-on-metal hip joints: A tribocorrosion appraisal [J]. Wear, 2013, 297(1/2): 1081

[22] Vieira A C, Rocha L A, Papageorgiou N, et al. Mechanical and electrochemical deterioration mechanisms in the tribocorrosion of Al alloys in NaCl and in $NaNO_3$ solutions [J]. Corros. Sci., 2012, 54(1): 26

[23] Espallargas N, Mischler S. Tribocorrosion behaviour of overlay welded Ni-Cr 625 alloy in sulphuric and nitric acids: Electrochemical and chemical effects [J]. Tribol. Int., 2010, 43(7): 1209

[24] Mischler S. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation [J]. Tribol. Int., 2008, 41(7): 573

[25] Stemp M, Mischler S, Landolt D. The effect of mechanical and electrochemical parameters on the tribocorrosion rate of stainless steel in sulphuric acid [J]. Wear, 2003, 255(5/6): 466

[26] Geringer J, Pellier J, Taylor M L, et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy: Insights for fretting corrosion experiments [J]. Tribol. Int., 2013, 68(1): 67

[27] García I, Drees D, Celis J P. Corrosion-wear of passivating materials in sliding contacts based on a concept of active wear track area [J]. Wear, 2001, 249(5/6): 452

[28] Wu P Q, Celis J P. Electrochemical noise measurements on stainless steel during corrosion-wear in sliding contacts [J]. Wear, 2004, 256(5): 480

[29] Serre I, Pradeilles-Duval R M, Celati N. Tribological and corrosion experiments of graphite ring against Ti-6Al-4V disk: Influence of electrochemical and mechanical parameters [J]. Wear, 2006, 260(9/10): 1129

